

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-074175

(43)Date of publication of application : 19.06.1981

(51)Int.Cl.

C09K 11/46
// G03C 1/92
H01J 31/50

(21)Application number : 54-150873

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 21.11.1979

(72)Inventor : TODA HIROYUKI
MIYAHARA JUNJI
TAKAHASHI KENJI

(54) FLUORESCENT MATERIAL AND RADIATION IMAGE CONVERTING PANEL COMPOSED OF SAID FLUORESCENT MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a fluorescent material for radiation image converting panel, having high accelerated fluorescence intensity and low fading, by activating a composition consisting of a composite halide composed of a barium fluorohalide, a lithium halide, etc. with a rare earth element.

CONSTITUTION: A fluorescent material composed of a composite halide doped with a rare earth element, and represented by the formula (MIII is Al or Ga; X, X', X'' and X''' are Cl, Br or I; A is Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yd, Er, Gd, Lu, Sm, or Y; $0 \leq a \leq 0.1$, $0 \leq b \leq 0.1$, $0 \leq c \leq 0.1$, $1 \times 10^{-4} \leq a+b+c \leq 0.1$, and $10^{-6} \leq d \leq 0.2$). The fluorescent material can be prepared, e.g. by calcining a mixture of BaF₂, BaCl₂, LiCl, BeCl₂, AlCl₃, oxide of an Eu compound, etc. pref. at 700W900° C for 1W6hr.

BaFX·aLiX'·bBeX''·cM·X'''·dA

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Best Available Copy

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—74175

⑪ Int. Cl.³
C 09 K 11/46
// G 03 C 1/92
H 01 J 31/50

識別記号

庁内整理番号
7003—4H
6791—2H
7328—5C

⑬ 公開 昭和56年(1981)6月19日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭ 蛍光体および該蛍光体を用いた放射線像変換
パネル

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑮ 特 願 昭54—150873

⑯ 出 願 昭54(1979)11月21日

⑰ 発 明 者 戸田宏幸

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑱ 発 明 者 宮原諄二

⑲ 発 明 者 高橋健治

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑳ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社

南足柄市中沼210番地

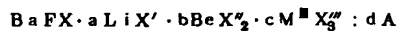
㉑ 代 理 人 弁理士 深沢敏男 外 1 名

明 細 書

1 発明の名称 蛍光体および該蛍光体を用い
た放射線像変換パネル

2 特許請求の範囲

(1) 組成式が



(但し M^{II} は A および Ga のうちのいずれ
か一方あるいはその両方、X、X'、X'' およ
び X''' はいずれも Cl、Br および I のうちの少
なくとも 1 種、A は Eu、Tb、Ce、Tm、
Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、
Lu、Sm および Y のうちの少なくとも 1 種で
あり、a、b および c は $0 \leq a \leq 0.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.1$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ および 1×10^{-4}
 $\leq a + b + c \leq 0.1$ なる条件を満たす数であ
り、d は $10^{-6} \leq d \leq 0.2$ なる条件を満た
す数である)

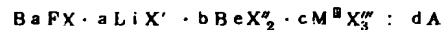
で表わされる希土類元素付活型ハロゲン化物螢
光体。

(2) 上記 a + b + c が $3 \times 10^{-4} \leq a + b +$

- 1 -

$c \leq 3 \times 10^{-2}$ であり、上記 d が 2×10^{-5}
 $\leq d \leq 5 \times 10^{-2}$ であることを特徴とする特許
請求の範囲第 1 項記載の希土類元素付活型ハロ
ゲン化物螢光体。

(3) 輝尽性螢光体を結晶剤中に分散してなる螢
光体層を有する放射線像変換パネルにおいて、上
記輝尽性螢光体が組成式



(但し M^{II} は A および Ga のうちのいずれ
か一方あるいはその両方、X、X'、X'' およ
び X''' はいずれも Cl、Br および I のうちの少
なくとも 1 種、A は Eu、Tb、Ce、Tm、
Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、
Lu、Sm および Y のうちの少なくとも 1 種で
あり、a、b および c は $0 \leq a \leq 0.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.1$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ および 1×10^{-4}
 $\leq a + b + c \leq 0.1$ なる条件を満たす数であ
り、d は $10^{-6} \leq d \leq 0.2$ なる条件を満た
す数である)

で表わされる希土類元素付活型ハロゲン化物螢

- 2 -

光体に含まれる蛍光体の1種もしくは2種以上からなることを特徴とする放射線像変換パネル。

(4) 上記 $a + b + c$ が $3 \times 10^{-4} \leq a + b + c \leq 3 \times 10^{-2}$ であり、上記 d が $2 \times 10^{-3} \leq d \leq 5 \times 10^{-2}$ であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の放射線像変換パネル。

8 発明の詳細な説明

本発明は輝尽性蛍光体、さらに詳しくは希土類元素を付活剤とする複合ハロゲン化物輝尽性蛍光体および該輝尽性蛍光体を用いた放射線像変換パネルに関する。

従来放射線像を画像として得るのには、蛍増光材料からなる乳剤層を有する放射線写真フィルムと増感紙とを組合わせた、いわゆる放射線写真法が利用されているが、近年蛍光源の枯渇等の問題から銀塩を使用しないで放射線像を画像化する方法が望まれるようになった。

銀塩を使用しない放射線像変換方法の1つとして、米国特許第3,859,527号等に記載されている方法が注目されている。この放射線像変換方

- 3 -

反対側の面)に蛍光体層を物理的にあるいは化学的に保護するための保護膜が設けられる。また蛍光体層と支持体とをより密接に密着させる目的で蛍光体層と支持体との間に下塗り層が設けられる場合もある。実用的な面から、上記放射線像変換パネルには感度が高いことおよび吸収した放射線エネルギーの蓄積保存能が高いこと、すなわちフエーディングが少ないことが要求される。従つて放射線像変換パネルに用いられる輝尽性蛍光体には輝尽発光強度が高いことおよびフエーディングが少ないことが要求される。

従来、上記放射線像変換パネルに用いられる輝尽性蛍光体として、セリウムおよびサマリウム付活硫化ストロンチウム蛍光体 ($\text{SrS} : \text{Ce}, \text{Sm}$)、ユーロピウムおよびサマリウム付活硫化ストロンチウム蛍光体 ($\text{SrS} : \text{Eu}, \text{Sm}$)、ユーロピウムおよびサマリウム付活硫化ランタン蛍光体 ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}, \text{Sm}$) およびマンガンおよびハロゲン付活硫化亜鉛・カドミウム蛍光体 ($[\text{Zn}, \text{Cd}] \text{S} : \text{Mn}, \text{X}$ 、但しXはハロゲンである)

- 5 -

特開昭56-74175(2)

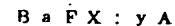
法は輝尽性蛍光体(放射線を照射した後、可視光線および赤外線から選ばれる電磁波で励起すると発光を示す蛍光体、ここで放射線とはX線、 α 線、 β 線、 γ 線、高エネルギー中性子線、電子線、真空紫外線、紫外線等の電磁波あるいは粒子線をいう。)からなる放射線像変換パネルを利用するもので、被写体を透過した放射線を該パネルの輝尽性蛍光体に吸収せしめ、しかる後該パネルを可視光線および赤外線から選ばれる電磁波(励起光)で走査し、輝尽性蛍光体中に蓄積された放射線エネルギーを輝尽発光として時系列化して取り出し、これを電気的に処理して画像化するものである。

上述の放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネルは、輝尽性蛍光体を適当な結合剤中に分散してなる蛍光体層を少なくとも有するものである。蛍光体層が自己支持性のものである場合には蛍光体層自体が放射線像変換パネルとなり得るが、一般には蛍光体層は適当な支持体上に設けられて放射線像変換パネルが構成される。さらに通常は蛍光体層の片面(支持体が設けられる面とは

- 4 -

が知られている(米国特許第3,859,527号)。しかしながら、これら輝尽性蛍光体の輝尽発光強度は著しく低く、またこれら輝尽性蛍光体の励起可能な波長範囲は主として赤外領域にあるのでその放射線エネルギー蓄積のためのトラップは比較的浅く、このために顕著なフエーディングを示す。従つてこれら輝尽性蛍光体を用いた放射線像変換パネルの実用性は著しく低い。

本出願人は先にその組成式が



(但しXはCl、BrおよびIのうちの少なくとも1種、AはEu、Tb、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、YbおよびErのうちの少なくとも1種であり、yは $0 \leq y \leq 0.2$ なる条件を満たす数である)

で表わされる希土類元素付活フロロハロゲン化バリウム蛍光体を放射線像変換パネルに使用することを提唱した(特開昭55-84744号)。この希土類元素付活フロロハロゲン化バリウム蛍光体は上記米国特許第3,859,527号に記載

- 6 -

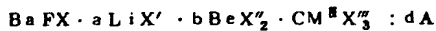
されている輝尽性蛍光体よりも著しく高輝度の輝尽発光を示し、またこの希土類元素付活フロロハロゲン化バリウム蛍光体の励起可能な波長範囲は500乃至1100nmであり、特にその最適励起波長範囲は500乃至800nmであるのでその放射線エネルギー蓄積のためのトラップは上記米国特許に記載の輝尽性蛍光体に比較すると深く、このために上記米国特許に記載の輝尽性蛍光体よりもフエーディングが少ない。従つて上記希土類元素付活フロロハロゲン化バリウム蛍光体を用いた放射線像変換パネルは上記米国特許に記載の輝尽性蛍光体を用いた放射線像変換パネルに比較して著しく感度が高く、またフエーディングが少ないものであり、より実用性が高いものであるが、その感度およびフエーディング特性のより一層の向上が望まれている。

本発明は上述のような状況の下で考案されたものであり、上記米国特許に記載の輝尽性蛍光体は勿論のこと、本出願人が先に放射線像変換パネルへの使用を提唱した上記希土類元素付活フロロハロ

- 7 -

らなる複合ハロゲン化物を母体とし、この母体を希土類元素で付活した場合には、上記従来の希土類元素付活フロロハロゲン化バリウム蛍光体よりも高輝度の輝尽発光を示し、またフエーディングの少ない蛍光体が得られることを見出し本発明を完成させるに至つた。

本発明の希土類元素付活複合ハロゲン化物蛍光体は、その組成式が



(但しM^{III}はAlおよびGaのうちのいずれか一方あるいはその両方、X、X'、X''およびX'''はいずれもCl、BrおよびIのうちの少なくとも1種、AはEu、Tb、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、Lu、SmおよびYのうちの少なくとも1種であり、a、bおよびcは $0 \leq a \leq 0.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.1$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ および $1 \times 10^{-4} \leq a + b + c \leq 0.1$ なる条件を満たす数であり、dは $10^{-6} \leq d \leq 0.2$ なる条件を満たす数である)

- 9 -

ゲン化バリウム蛍光体よりも高輝度の輝尽発光を示し、またフエーディングの少ない輝尽性蛍光体を提供することを目的とするものである。

また本発明は上記米国特許に記載の輝尽性蛍光体を用いた放射線像変換パネルは勿論のこと、上記希土類元素付活フロロハロゲン化バリウム蛍光体を用いた放射線像変換パネルよりも高感度であり、またフエーディングの少ない放射線像変換パネルを提供することを目的とするものである。

本発明者等は上記目的を達成するために上記希土類元素付活フロロハロゲン化バリウム蛍光体の改良について種々の研究を行なつてきた。その結果、該蛍光体の母体であるフロロハロゲン化バリウムBaFXと、LiX' (但しX'はCl、BrおよびIのうちの少なくとも1種である)、BeX''₂ (但しX''はCl、BrおよびIのうちの少なくとも1種である)およびM^{III}X'''₃ (但しM^{III}はAlおよびGaのうちのいずれか一方あるいはその両方であり、X'''はCl、BrおよびIのうちの少なくとも1種である)のうちの少なくとも1種とか

- 8 -

また本発明の放射線像変換パネルは輝尽性蛍光体を結晶剤中に分散してなる蛍光体層を有する放射線像変換パネルにおいて、上記輝尽性蛍光体が上記本発明の希土類元素付活複合ハロゲン化物蛍光体に含まれる蛍光体の1種もしくは2種以上からなることを特徴とする。

以下本発明を詳細に説明する。

上記組成式で表わされる本発明の希土類元素付活複合ハロゲン化物蛍光体は以下に述べる製造方法によつて製造される。

先ず蛍光体原料としては

- i) 弗化バリウム (BaF₂)
- ii) 塩化バリウム (BaCl₂)、臭化バリウム (BaBr₂)および碘化バリウム (BaI₂)のうちの少なくとも1種、
- iii) 塩化リチウム (LiCl)、臭化リチウム (LiBr)および碘化リチウム (LiI)のうちの少なくとも1種、
- iv) 塩化ベリリウム (BeCl₂)、臭化ベリリウム (BeBr₂)および碘化ベリリウム (BeI₂)の

- 10 -

うちの少なくとも1種、

v) 塩化アルミニウム ($AlCl_3$)、臭化アルミニウム ($AlBr_3$)、沃化アルミニウム (AlI_3)、塩化ガリウム ($GaCl_3$)、臭化ガリウム ($GaBr_3$) および沃化ガリウム (GaI_3) のうちの少なくとも1種、および

vi) 酸化物、ハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩等のEu化合物、Tb化合物、Ce化合物、Tm化合物、Dy化合物、Pr化合物、Ho化合物、Nd化合物、Yb化合物、Er化合物、Gd化合物、Lu化合物、Sm化合物およびY化合物からなる化合物群から選ばれる化合物の少なくとも1種

が用いられる。上記各蛍光体原料を化学量論的に



(但し M^{\square} は Al および Ga のうちのいずれか一方あるいはその両方、 X 、 X' 、 X'' および X''' はいずれも Cl 、 Br および I のうちの少なくとも1種、 A は Eu 、 Tb 、 Ce 、 Tm 、 Dy 、 Pr 、 Ho 、 Nd 、 Yb 、 Er 、 Gd 、

- 11 -

00 乃至 $900^{\circ}C$ である。焼成時間は蛍光体原料混合物の充填量、焼成温度等によつて異なるが、一般には1乃至6時間が適当である。焼成は空気中で行なつてもよいがアルゴンガス雰囲気、窒素ガス雰囲気等の中性雰囲気、少量の水素ガスを含む窒素ガス雰囲気、炭素雰囲気等の弱還元性雰囲気中で焼成するのがより好ましい。なお、本発明の希土類元素付活剤ハロゲン化物蛍光体に含まれる蛍光体のうちで2価のユーロピウム (Eu^{2+}) を付活剤とする蛍光体は特に輝度発光強度が高く実用性が高いが、この蛍光体を製造するに際してはユーロピウムの原料として3価のユーロピウム化合物が用いられ、この3価のユーロピウム化合物は焼成過程で還元されて2価のユーロピウムとされる。従つて2価のユーロピウムを付活剤とする本発明の蛍光体を製造するに際しては弱還元性雰囲気中で焼成を行なうことを必須とする。また、上記焼成条件で一歩焼成した後焼成物を電気炉から取り出して放冷し、粉碎した後再び耐熱性容器に充填して電気炉に入れ、上記と同じ焼成条件で

- 13 -

特開昭56- 74175(4)

Lu 、 Sm および Y のうちの少なくとも1種であり、 a 、 b および c は $0 \leq a \leq 0.1$ 、 $0 \leq b \leq 0.1$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ および $1 \times 10^{-4} \leq a + b + c \leq 0.1$ なる条件を満たす数であり、 d は $10^{-6} \leq d \leq 0.2$ なる条件を満たす数である)

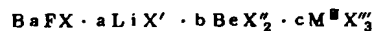
なる混合組成式で表わされる蛍光体原料混合物が得られるように秤取し、ボールミル、ミキサミル等を用いて充分に混合する。なお、上記混合組成式において、 $a = 0$ である場合には上記iii) の蛍光体原料は使用する必要はなく、 $b = 0$ である場合には上記iv) の蛍光体原料は使用する必要はなく、また $c = 0$ である場合には上記v) の蛍光体原料は使用する必要はないことは言うまでもない(但し a 、 b および c が同時に零になることはない)。

次に得られた蛍光体原料混合物を石英ボート、アルミナルツボ、石英ルツボ等の耐熱性容器に充填して電気炉中で焼成を行なう。焼成温度は 600 乃至 $1000^{\circ}C$ が適当であり、好ましくは 7

- 12 -

再焼成を行なつてもよい。焼成後、得られる焼成物を粉碎、ふるい分け等の蛍光体製造において一般に採用される各種操作によつて処理して本発明の蛍光体を得る。

なお、母体原料である上記i)、ii)、iii)、iv)、v) は上記焼成温度よりも低い温度で容易に反応して、本発明の蛍光体の母体を生成する。従つて本発明の蛍光体は以下に述べるような製造方法によつてもまた製造することができる。すなわち、先ず上記i) ~ v) の母体原料を化学量論的に



(但し M^{\square} 、 X 、 X' 、 X'' 、 X''' 、 a 、 b および c は上記と同じ定数を有する)

なる混合組成式で表わされる母体原料混合物が得られるように秤取し、ボールミル、ミキサミル等を用いて充分に混合する。次に得られた母体原料混合物を 600 乃至 $1000^{\circ}C$ の温度で1乃至6時間熱処理する。この熱処理によつて上記混合組成式と同じ組成の母体が生成される。次にこ

- 14 -

の生成された母体に上記vi)の付活剤原料を適量(上記dの範囲に含まれる量)添加し、充分に混合する。なお、この付活剤原料vi)の添加は乾式で行なつてもよいし、適当な溶媒に溶解して湿式で行なつてもよい。混合後、得られた混合物を耐熱性容器に充填して電気炉に入れ、上記と同じ焼成条件で焼成し、得られた焼成物を上記と同じように各種操作によつて処理して本発明の蛍光体を得る。

以上述べた製造方法によつて製造される本発明の希土類元素付活複合ハロゲン化物蛍光体は、その組成式が



(但しM^{'''}はAおよびGaのうちのいずれか一方あるいはその両方、X、X'、X''およびX'''はいずれもCl、BrおよびIのうちの少なくとも1種、AはEu、Tb、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、Lu、SmおよびYのうちの少なくとも1種であり、a、bおよびcは $0 \leq a \leq 0.1$ 、 $0 \leq$

- 15 -

いる輝尽性蛍光体を用いた放射線像変換パネルは勿論のこと、上記希土類元素付活フロロハロゲン化バリウム蛍光体を用いた放射線像変換パネルよりも高感度の放射線像変換パネルを得ることができる。

また、本発明の蛍光体は上記米国特許に記載されている輝尽性蛍光体よりも著しくフェーディングが少なく、また上記希土類元素付活フロロハロゲン化バリウム蛍光体と比較してもフェーディングが少ない。従つて本発明の蛍光体を用いることによつて、放射線照射から励起光による励起までの間の感度の低下が少ない放射線像変換パネルを得ることができる。さらに本発明の蛍光体を放射線像変換パネルに用いることによつて、放射線像変換パネルを励起光で走査して情報を読出す際の読み出し初期の読み出し値と読み出し終期の読み出し値とのずれを小さくすることができ、信頼性の高い放射線像変換を行なうことができる。

- 17 -

$b \leq 0.1$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ および $1 \times 10^{-4} \leq a + b + c \leq 0.1$ なる条件を満たす数であり、dは $10^{-6} \leq d \leq 0.2$ なる条件を満たす数である)

で表わされるものである。輝尽性蛍光体の点から、上記a + b + cの好ましい範囲は $3 \times 10^{-4} \leq a + b + c \leq 3 \times 10^{-2}$ であり、上記dの好ましい範囲は $2 \times 10^{-5} \leq d \leq 5 \times 10^{-2}$ である。付活剤Aの中では特にEu、Ho、ErおよびGdが輝尽性蛍光体を高める作用が顕著である。

上記組成式で表わされる本発明の蛍光体はX線、紫外線、電子線等の放射線を照射した後、500乃至800nmの可視光線および赤外線から誘はれる電磁波で励起すると高輝度の輝尽発光を示す。この輝尽発光の強度は米国特許第3,859,527号に記載されている輝尽性蛍光体に比べて著しく高く、また特願昭53-84744号に記載されている希土類元素付活フロロハロゲン化バリウム蛍光体よりも高い。従つて本発明の蛍光体を用いることによつて、上記米国特許に記載されて

- 16 -

第1図は管電圧80KVpのX線が照射された試料を用いて測定した本発明の希土類元素付活複合ハロゲン化物蛍光体に含まれるBaFBr・0.02LiBr:0.00/Eu蛍光体の励起スペクトルを示すものである。第1図から明らかなように、BaFBr・0.02LiBr:0.00/Eu蛍光体の励起可能な波長範囲は500乃至1100nmであり、特に、500乃至800nmが最適励起波長範囲である。本発明の希土類元素付活複合ハロゲン化物蛍光体の励起可能な波長範囲は蛍光体の組成によつても若干異なるが、一般には500乃至1100nmであり、最適励起波長範囲は500乃至800nmである。この励起可能な波長範囲および最適励起波長範囲は上記希土類元素付活フロロハロゲン化バリウム蛍光体の励起可能な波長範囲および最適励起波長範囲にほぼ一致する。

放射線エネルギーを吸収した放射線像変換パネルを励起する際、放射線像変換パネル表面で反射される励起光と放射線像変換パネルから放射され

- 18 -

る輝尽発光とを分離する必要があること、放射線像変換パネルから放射される輝尽発光を受光する充電池変換器は一般に600nm以下の短波長の光エネルギーに対して感度が高くなるという理由から、放射線像変換パネルから放射される輝尽発光はできるだけ短波長領域にスペクトル分布を持つたものが望ましいが、本発明の希土類元素付活複合ハロゲン化物蛍光体はこの条件をも満たすものである。すなわち、本発明の希土類元素付活複合ハロゲン化物蛍光体はいずれも500nm以下に主ピークを有する輝尽発光を示し、励起光との分離が容易で、しかも受光器の分光感度とよく一致するため、効率よく受光できる結果、受像系の感度を高めることができる。第2図にBaFBr:0.02LiBr:0.001Eu蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射した後、He-Neレーザー光(633nm)で励起した時の発光スペクトルを一例として示す。

本発明の放射線像変換パネルは、上述の本発明の希土類元素付活複合ハロゲン化物輝尽性蛍光体

- 19 -

像変換パネル。

2 第1の保護、自己支持性の蛍光体層および第2の保護膜をこの順に積層してなる放射線像変換パネル。

3 支持体と、この支持体上に設けられた蛍光体層とからなる放射線像変換パネル。

4 支持体、下塗り層および蛍光体層をこの順に積層してなる放射線像変換パネル。

5 支持体、蛍光体層および保護膜をこの順に積層してなる放射線像変換パネル。

6 支持体、下塗り層、蛍光体層および保護膜をこの順に積層してなる放射線像変換パネル。

本発明の放射線像変換パネルにおいて、該パネルの蛍光体層に使用される希土類元素付活複合ハロゲン化物輝尽性蛍光体の平均粒子径が小さくなればなる程該パネルの粒状性は向上するが感度は低下する傾向にあり、逆に平均粒子径が大きくなればなる程感度は向上するが粒状性は低下する傾向にある。これらのことを考慮して本発明の放射線像変換パネルに用いられる希土類元素付活複合

- 21 -

に含まれる蛍光体の1種もしくは2種以上を適当な結合剤中に分散してなる蛍光体層を有する。このような蛍光体層は上記希土類元素付活複合ハロゲン化物輝尽性蛍光体に含まれる蛍光体の1種もしくは2種以上を適当な結合剤に分散して塗布液を調製し、得られる塗布液を従来の塗布法によつて塗布して均一な層とすることによつて作製される。蛍光体層が自己支持性のものである場合には蛍光体層自体が放射線像変換パネルとなり得るが、一般には蛍光体層は適当な支持体上に設けられて本発明の放射線像変換パネルが構成される。さらに通常は蛍光体層の片面(支持体が設けられる面とは反対側の面)に蛍光体層を物理的にあるいは化学的に保護するための保護膜が設けられる。また蛍光体層と支持体とをより密接に接層させる目的で蛍光体層と支持体との間に下塗り層が設けられる場合もある。本発明の放射線像変換パネルとして、例えば以下のような構成の放射線像変換パネルが具体的に挙げられる。

1 自己支持性の蛍光体層のみからなる放射線

- 20 -

ハロゲン化物輝尽性蛍光体は一般に平均粒子径が0.1乃至100μmのものから適宜選択される。好ましくは平均粒子径が1乃至30μmのものが使用される。また希土類元素付活複合ハロゲン化物輝尽性蛍光体の使用量は必要なだけの記録能力および出力能力を放射線像変換パネルに与えるという点および経済性の点等から適宜決められるが、一般に放射線像変換パネル/cm²当り3乃至300mgとなるように設定される。

本発明の放射線像変換パネルの蛍光体層の結合剤としては、例えばセラチンの如き蛋白質、デキストランの如きポリサッカライドまたはアラビアゴム、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、エチルセルロース、塩化ビニリデン-塩化ビニルコポリマー、ポリメチルメタクリレート、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリウレタン、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール等のような通常層形成に用いられる結合剤が使用される。一般に結合剤は希土類元素付活複合ハロゲン化物輝尽性蛍光体/重

- 22 -

量部に対して0.0/乃至/重量部の範囲で使用される。しかしながら放射線像変換パネルの感度と鮮鋭度の点では結合剤は少ない方が好ましく、塩布の容易さとの兼ね合いから0.03乃至0.2重量部の範囲がより好ましい。なお蛍光体層厚は一般に10 μ 乃至/の範囲内に設定される。

本発明の放射線像変換パネルにおいては一般に蛍光体層を支持するための支持体が用いられる。支持体としては各種高分子材料、ガラス、ウール、コットン、紙、金属などの種々の素材から作られたものが使用され得るが、情報記録材料として取扱い上可塑性のあるシートあるいはロールに加工できるものが好適である。この点から、例えばセルローズアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、トリアセートフィルム、ポリカーボネートフィルム等のプラスチックフィルム、一般の紙および例えば写真用原紙、コート紙もしくはアート紙のような印刷用原紙、バライタ紙、レジコート紙、ペル

- 23 -

一般に蛍光体層のもう一方の面(支持体が設けられる面とは反対側の面)に蛍光体層を物理的にあるいは化学的に保護するための保護膜が設けられる。先に述べたように、蛍光体層が自己支持性である場合には蛍光体層の両面に保護膜が設けられる場合もある。この保護膜は保護膜用塩布液を蛍光体層上に直接塗布して形成してもよいし、あるいはあらかじめ別途形成された保護膜を蛍光体層上に接合してもよい。保護膜の材料としてはニトロセルローズ、エチルセルローズ、セルローズアセテート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート等のような通常の保護膜用材料が用いられる。

なお、本発明の放射線像変換パネルは、特願昭54-71604号に開示されているように染色剤によつて染色されていてもよく、また本発明の放射線像変換パネルの蛍光体層中には、特願昭54-53631号に開示されているように白色粉体が分散されていてもよい。このように染色剤あるいは白色粉体を使用することによつて鮮鋭度の

- 23 -

特開昭56- 74175(7)

ゲイ特許第784, 613号に記載されているようなポリサツカライド等でサイジングされた紙、二酸化チタンなどの顔料を含有するピグメント紙、ポリビニルアルコール等をサイジングした紙等の加工紙が特に好ましい。これら支持体は蛍光体層をより密接に保持する目的で一方の面(蛍光体層が設けられる面)に下塗り層が設けられていてもよい。下塗り層の材料としては通常の接着剤が使用される。なお支持体上あるいは下塗り層上に蛍光体層を設けるに際しては、結合剤中に希土類元素付活型ハロゲン化合物輝光性蛍光体を分散してなる塗布液を、支持体上あるいは下塗り層上に直接塗布して蛍光体層を形成してもよいし、あるいはあらかじめ別途形成された蛍光体層を支持体上あるいは下塗り層上に接合してもよい。また、使用される支持体が励起光を透過するものである場合には、得られる放射線像変換パネルは支持体の蛍光体層側の面とは反対側の面から励起光を照射することが可能となる。

また本発明の放射線像変換パネルにおいては、

- 24 -

高い画像を与える放射線像変換パネルを得ることができる。

本発明の放射線像変換パネルを用いる放射線像変換方法を概略図を用いて具体的に説明する。図3図において1/1は放射線発生装置、1/2は被写体、1/3は本発明の放射線像変換パネル、1/4は該放射線像変換パネル中に蓄積された放射線潜像を蛍光として放射させるための励起源としての光源、1/5は該放射線像変換パネルより放射された蛍光を抽出する光電変換装置、1/6は1/5で抽出された光電変換信号を画像として再生する装置、1/7は再生された画像を表示する装置、1/8は光の1/4からの反射光をカットし、放射線像変換パネル1/3より放射された光のみを透過させるためのフィルターである。1/5以降は1/3からの光情報等を何らかの形で画像として再生できるものであればよく、上記に限定されるものではない。

図1図に示されるように、被写体1/2を放射線発生装置1/1と本発明の放射線像変換パネル1/3の間に配置し、放射線を照射すると、放射線は被

- 25 -

写体12の各部の放射線透過率の変化に従つて透過し、その透過像(すなわち放射線の強弱の像)が本発明の放射線像変換パネル13に入射する。この入射した透過像は放射線像変換パネル13の螢光体層に吸収され、これによつて螢光体層中に吸収した放射線量に比例した数の電子または正孔が発生し、これが螢光体のトラップレベルに蓄積される。すなわち放射線透過像の蓄積像(一種の潜像)が形成される。次にこの潜像を光エネルギーで励起して顕在化する。すなわち、光線14から放射される励起光で放射線像変換パネル13の螢光体層を走査してトラップレベルに蓄積された電子または正孔を退出し、蓄積像を螢光として放射せしめる。先に述べたように、放射線像変換パネル13の螢光体層に用いられる本発明の希土類元素付活複合ハロゲン化物螢光体の励起可能な波長範囲は500乃至1100nmであり、最適励起波長範囲は500乃至800nmであるので、励起光としては500乃至1100nm、好ましくは500乃至800nmの可視光線および赤外

- 27 -

以上説明したように、本発明は高輝度の輝尽螢光を示し、またフェーディングの少ない輝尽性螢光体および該螢光体を用いた実用性が著しく高い放射線像変換パネルを提供するものであり、本発明の工業的利用価値は非常に大きなものである。なお本発明の輝尽性螢光体はX線、電子線、紫外線等の励起下でも高輝度の瞬時発光を示す。従つて本発明の輝尽性螢光体の用途は放射線像変換パネルのみに限定されるものではないことは言うまでもない。

次に実施例によつて本発明を説明する。

実施例

試薬特級 BaF_2 (森田化学製) 87.68g、試薬特級 LiBr (和光純薬製) 1.74gおよび試薬特級 $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (関東化学製) 166.60gを秤取し、めのう乳鉢中で30分間充分に混合し、得られた混合物を150°Cで2時間加熱することにより $\text{BaFBr} \cdot 0.02\text{LiBr}$ を得た。次にこの $\text{BaFBr} \cdot 0.02\text{LiBr}$ に HBr に溶解させた試薬特級 Eu_2O_3 (和光純薬製) の溶液を

- 29 -

線から透ばれる電磁波が用いられる。

上記励起光による励起によつて螢光体層から放射される螢光の強弱は蓄積された電子または正孔の数すなわち放射線像変換パネル13の螢光体層に吸収された放射線エネルギーの強弱に比例しており、この光信号を例えば光電子増倍管等の光電変換装置15で電気信号に変換し、画像再生装置16によつて画像として再生し画像表示装置17によつてこの画像を表示する。

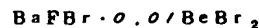
本発明の放射線像変換パネルは米国特許第3,839,527号に記載されている輝尽性螢光体を用いた放射線像変換パネルあるいは特願昭53-84744号に記載されている希土類元素付活フロロハロゲン化バリウム輝尽性螢光体を用いた放射線像変換パネルよりも感度が高く、またフェーディングが少ないものであるので、本発明の放射線像変換パネルを用いる放射線像変換方法は、上記従来の放射線像変換パネルを用いる放射線像変換方法よりも感度が高く、また信頼性の高い画像を与える。

- 28 -

$\text{BaFBr} \cdot 0.02\text{LiBr}$ / モルにつき Eu が10-3グラム原子となるように添加し、充分に混練した。得られたスラリーを150°Cで2時間減圧加熱して乾燥させた後、高純度アルミナ製自動乳鉢(RETSH-MÜHLE社製 GRINDOMAT)中で2時間混合して $\text{BaFBr} \cdot 0.02\text{LiBr}$ と Eu_2O_3 の混合物を得た。

上述のようにして調製した混合物20gを石英ボートに充填して電気炉に入れ焼成を行なつた。焼成は1容量%の水素ガスを含む窒素ガスを280cc/分の流速で電気炉中に吹き込みながら900°Cで4時間行なつた。焼成後石英ボートを電気炉から取り出し室温まで放冷した。得られた焼成物を粉砕し篩にかけた。このようにして本発明の $\text{BaFBr} \cdot 0.02\text{LiBr} : 0.001\text{Eu}$ 螢光体を得た。

また、上記各螢光体原料の代りに必要な螢光体原料を必要量使用すること以外は上述の製造方法と同様にして、下記の4種類の螢光体を製造した。



- 30 -

: 0.003 Eu 蛍光体

BaFBr・0.0/LiBr・0.0/AlBr₃

: 0.0005 Eu 蛍光体

BaFBr・0.0/GaBr₃

: 0.003 Eu 蛍光体

BaFBr・0.0/AlBr₃

: 0.001 Eu、0.001 Dy 蛍光体

次に上記3種類の本発明の蛍光体と、米国特許第3,859,527号に記載されているSrS:Eu,Sm蛍光体および特開昭53-84744号に記載されている希土類元素付活フロロハロゲン化バリウム蛍光体に含まれる下記4種類の蛍光体を用いて10種類の放射線像変換パネルを製造した。

BaFCl 蛍光体

BaFCl:0.001Eu 蛍光体

BaFCl:0.001Ce 蛍光体

BaFBr:0.0005Eu 蛍光体

いずれの放射線像変換パネルも以下のようにして製造された。

- 31 -

まず蛍光体8重量部と硝化綿(結合剤)1重量部とを溶剤(アセトン、酢酸エチルおよび酢酸ブチルの混液)を用いて混合し、粘度がおよそ50センチストークスの塗布液を調製した。次にこの塗布液を水平に置いたポリエチレンテレフタレートフィルム(支持体)上に均一に塗布し、一昼夜放置して自然乾燥することによって層厚が約300μの蛍光体層を形成し、放射線像変換パネルとした。

次に得られた10種類の放射線像変換パネルの感度を比較した。その結果を下記第1表に示す。第1表において感度は放射線像変換パネルに管電圧80kVpのX線を照射した後、これをHe-Neレーザー光(633nm)で励起し、その蛍光体層から放射される蛍光を受光器(分光感度S-5の光電子増倍管)で受光した場合の発光強度で表わしたものであり、SrS=Eu,Sm蛍光体を用いた放射線像変換パネルの感度を1とした相対値で示してある。

- 32 -

第 1 表

パネルNo.	用 用 蛍 光 体	相 対 感 度
1	SrS:0.0001Eu,0.0001Sm	1
2	BaFCl	300
3	BaFCl:0.001Eu	1000
4	BaFCl:0.001Ce	500
5	BaFBr:0.0005Eu	2000
6	BaFBr・0.02LiBr:0.001Eu	3400
7	BaFBr・0.0/BeBr ₂ :0.003Eu	3200
8	BaFBr・0.0/LiBr・0.0/AlBr ₃ :0.0005Eu	4000
9	BaFBr・0.0/GaBr ₃ :0.003Eu	3100
10	BaFBr・0.0/AlBr ₃ :0.001Eu,0.001Dy	3800

- 33 -

- 34 -

上記第1表から明らかなように、本発明の放射線像変換パネル（ $\text{BaBr} \cdot 0.02\text{LiBr} : 0.001\text{Eu}$ ）は $\text{SrS} : \text{Eu}$ 、 Sm 蛍光体を用いた放射線像変換パネル（ BaBr ）よりも著しく高感度であり、また希土類元素付活フロロハロゲン化バリウム蛍光体を用いた放射線像変換パネル（ $\text{BaBr} \cdot 0.02\text{LiBr} : 0.001\text{Eu}$ ）よりも高感度である。従つて本発明の希土類元素付活フロロハロゲン化物蛍光体は $\text{SrS} : \text{Eu}$ 、 Sm 蛍光体よりも著しく高感度の輝尽発光を示し、また希土類元素付活フロロハロゲン化バリウム蛍光体よりも高感度の輝尽発光を示すことがわかる。

次に上記第1表の $\text{BaBr} \cdot 0.02\text{LiBr} : 0.001\text{Eu}$ の放射線像変換パネルのフェーディング特性を調べた。その結果を第4図に示す。第4図は $\text{BaBr} \cdot 0.02\text{LiBr} : 0.001\text{Eu}$ の放射線像変換パネルについて、パネルに管電圧を 80 kV のX線を照射した後該パネルを He-Ne レーザー光（ 633 nm ）で励起するまでの時間を種々に変え、該時間の経過による輝尽発光強度の変化をプロットしたものである。第4図において横軸はX線照射から He-Ne

- 35 -

放射線像変換パネル / 4...光源 / 5...光電変換装置 / 6...画像再生装置 / 7...画像表示装置 / 8...フィルター

第4図は本発明の $\text{BaBr} \cdot 0.02\text{LiBr} : 0.001\text{Eu}$ 蛍光体を用いた放射線像変換パネルおよび本発明の $\text{BaBr} \cdot 0.01\text{GaBr}_3 : 0.003\text{Eu}$ 蛍光体を用いた放射線像変換パネルのフェーディング特性（ $\text{BaBr} \cdot 0.0001\text{Eu}$ 蛍光体を用いた放射線像変換パネルのフェーディング特性（ BaBr ）と比較して示すグラフである。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社
代理人 弁理士 深 沢 敏 男
(役 名)

- 37 -

特開昭56- 74175 (10)

レーザー光による励起までの経過時間を示し、縦軸は上記経過時間が0の時の輝尽発光強度を100とする相対輝尽発光強度を示す。

第4図から明らかなように、本発明の放射線像変換パネル（ $\text{BaBr} \cdot 0.02\text{LiBr} : 0.001\text{Eu}$ ）は希土類元素付活フロロハロゲン化バリウム蛍光体を用いた放射線像変換パネル（ BaBr ）よりも優れたフェーディング特性を示す。従つて本発明の希土類元素付活フロロハロゲン化物蛍光体は希土類元素付活フロロハロゲン化バリウム蛍光体よりも優れたフェーディング特性を示すことがわかる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の $\text{BaFBr} \cdot 0.02\text{LiBr} : 0.001\text{Eu}$ 蛍光体の励起スペクトルを示すグラフである。

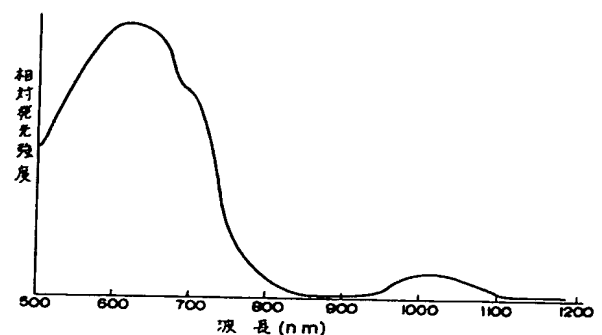
第2図は本発明の $\text{BaFBr} \cdot 0.02\text{LiBr} : 0.001\text{Eu}$ 蛍光体の発光スペクトルを示すグラフである。

第3図は本発明の放射線像変換パネルを用いる放射線像変換方法の概略図である。

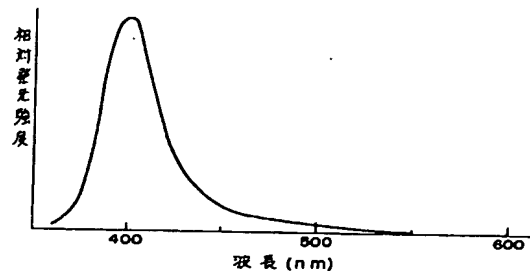
1...放射線発生装置 / 2...被写体 / 3...

- 36 -

第 1 図



第 2 図



手続補正書

昭和55年10月21日

特許庁長官 島田 春樹 殿

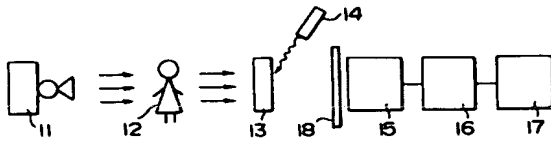
1. 事件の表示 昭和54年特願第150873号
2. 発明の名称 蛍光体および超螢光体を用いた放射線像変換パネル
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

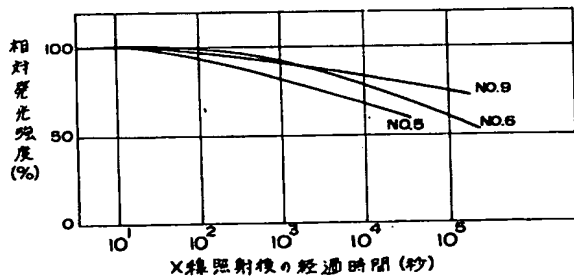
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
 名 称(520)富士写真フイルム株式会社
 代表者 大 西 實

4. 代 理 人 〒106
 居 所 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 富士写真フイルム株式会社 内
 氏 名 弁理士(6642) 深 沢 敏 男
 電 話 (406) 2537

第 3 図



第 4 図



5 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容

- 1) 明細書第14頁下から第3行目の「600乃至1000」を「50乃至250」と訂正する。
- 2) 同書第26頁下から第3行目の「第1図」を「第3図」と訂正する。
- 3) 同書第30頁第6行目の「Eu₂O₃」を「EuBr₃」と訂正する。

以 上

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.